ChinaXiv合作期刊

第 51 卷 第 5 期 2015 年 5 月 第513-518页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.5 May 2015 pp.513-518

马氏体不锈钢上梯度纳米结构表层的形成及其对电化学腐蚀行为的影响*

黄海威[1)] 王镇波[1)] 刘 莉[2)] 雍兴平[3)] 卢 柯[1,4)]

1) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016
2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016
3) 沈阳鼓风机集团股份有限公司, 沈阳 110869
4) 南京理工大学格莱特纳米科技研究所, 南京 210094

摘 要 采用表面机械滚压处理(SMRT)在Z5CND16-4马氏体不锈钢上制备出梯度纳米结构(GNS)表层. 利用SEM和TEM研究了GNS表层的组织特点. 结果表明: 晶粒尺寸随深度的增大由最表层的25 nm逐渐增加到基体的原始尺寸, 整个组织细化层的厚度约为150 μm. 对比研究了SMRT样品与原始样品在3.5%NaCl (质量分数)水溶液中的电化学腐蚀行为, 发现点蚀击破电位由原始样品的0.179 V提高到0.313 V, 自腐蚀电位也有所提高. 分析表明, GNS表层中晶粒尺寸纳米化、组织均匀性提高、残余压应力的产生以及表面光洁度的提高有利于其耐点蚀能力的提高.

关键词 纳米材料, 梯度纳米结构, 表面机械滚压处理, 马氏体不锈钢, 点蚀

中图法分类号 TG172.5 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)05-0513-06

FORMATION OF A GRADIENT NANOSTRUCTURED SURFACE LAYER ON A MARTENSITIC STAINLESS STEEL AND ITS EFFECTS ON THE ELECTRO-CHEMICAL CORROSION BEHAVIOR

HUANG Haiwei [1)], *WANG Zhenbo* [1)], *LIU Li* [2)], *YONG Xingping* [3)], *LU Ke* [1,4)]

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
2) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
3) Shenyang Blower Works Group Co. Ltd., Shenyang 110869
4) Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094

Correspondent: WANG Zhenbo, professor, Tel: (024)83971890, E-mail: zbwang@imr.ac.cn

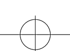
Supported by National Basic Research Program of China (No.2012CB932201)

Manuscript received 2014-10-10, in revised form 2014-12-07

ABSTRACT A gradient nanostructured (GNS) surface layer was fabricated on a Z5CND16-4 martensitic stainless steel by means of surface mechanical rolling treatment (SMRT). The microstructure in the GNS surface layer was characterized by using SEM and TEM. The results showed that the mean grain size increases with depth, from about 25 nm at the topmost surface layer to the initial value in the matrix. The total thickness of the grain-refined layer is about 150 μm. The electrochemical corrosion property of the SMRT sample was compared with that of the as-received sample in a 3.5%NaCl aqueous solution. It is shown that the pitting corrosion potential increases from about 0.179 V in the as-received sample to about 0.313 V in the SMRT sample, and the self-corrosion potential also

* 国家重点基础研究发展计划资助项目 2012CB932201
收到初稿日期: 2014-10-10, 收到修改稿日期: 2014-12-07
作者简介: 黄海威, 男, 1985年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00556

chinaXiv:202303.00637v1



ChinaXiv合作期刊

increases evidently. The formation of nanostructures, the increased structural homogeneity, and the introduction of compressive residual stresses in the GNS surface layer, as well as the decreased surface roughness, were discussed to promote the pitting corrosion resistance of the SMRT sample.

KEY WORDS nanostructured material, gradient nanostructure, surface mechanical rolling treatment, martensitic stainless steel, pitting corrosion

chinaXiv:202303.00637v1

马氏体不锈钢用作水泵转轴材料时, 为保障其韧性和抗疲劳性能, 需要对淬火组织进行回火处理, 这往往牺牲了其硬度和耐磨性, 导致在装配和使用过程中容易发生表面划伤和表面磨损. 为改善此类问题, 目前水泵转轴经常采用对工作段的表面镀铬强化处理. 实际上, 采用表面纳米化处理形成梯度纳米结构(GNS)表层[1~5], 利用其良好的理化性能, 如高的强硬度和耐磨性, 有望实现转轴材料的表面改性. 这样做的优势主要在于不改变转轴的外形尺寸、工艺简单易行、成本低廉、无目前所使用的镀铬工艺的环境污染问题和界面结合问题. 本文作者前期工作[6]表明, 通过对马氏体不锈钢的表面纳米化处理, 可显著提高材料的表面硬度和抗疲劳性能.

腐蚀性能是材料的重要使役性能, 由于腐蚀一般是从材料表面开始的, 通过表面处理提高其耐腐蚀性能比研发全新材料更有成本优势[7], 因此, 研究纳米结构表层的腐蚀性能具有重要的意义. 研究[8]发现, 借助表面机械研磨处理(SMAT)在低碳钢上制备出GNS表层, 由于所制备样品表面的粗糙度较大, 加之纳米化在表面引入大量晶界并在晶粒内部产生大量缺陷, 表面活性点大幅度增多, 从而导致在含 SO_4^{2-} 的酸性介质中耐腐蚀性能显著降低. 除表面缺陷外, 利用SMAT还可在316L, 304等奥氏体不锈钢中引入形变诱导马氏体, 进一步降低了材料的耐腐蚀性能[9,10]. 也有研究表明, 表层纳米晶可显著提高具有钝化行为的金属材料的抗局部腐蚀能力[11,12], 这主要是由于纳米晶的形成有利于钝化元素在钝化膜内快速富集, 形成更为致密的钝化膜而导致[13,14]. 此外, 对表面纳米化镍基合金[15]和304不锈钢[16]的腐蚀性能研究结果表明, 虽然表面纳米化处理后材料的耐点蚀能力有所降低, 但经过一个较低温度的退火处理后, 其钝化能力和耐腐蚀性能显著提高.

由此可见, 纳米结构表层的形成显著影响了金属材料的腐蚀行为, 但受材料体系、腐蚀介质和表面状况等因素的影响, 机制较为复杂. 研究马氏体不锈钢GNS表层的腐蚀行为, 不但可深化对纳米金属表层腐蚀机理的认识, 而且对于推进其实际应用具有重要意义. 本工作采用表面机械滚压处理(SMRT)在Z5CND16-4马氏体不锈钢上制备出表面光滑、无裂纹的GNS表层, 研究了该表层的微观结构特征、残余应力分布和腐蚀行为等, 分析了GNS表层的形成对马氏体不锈钢点蚀行为的影响机制.

1 实验方法

实验材料为Z5CND16-4马氏体不锈钢, 其主要化学成分(质量分数, %)为Fe-0.07C-1.00Si-0.75Mn-0.025S-0.03P-16.00Cr-5.50Ni-0.95Mo-0.20Co. 原始样品先在1040 ℃保温3.5 h以充分奥氏体化, 然后在冷却油中淬火形成马氏体组织, 最后在585 ℃回火5 h.

SMRT的设备和详细加工过程参见文献[6,17]. 直径为6 mm的棒状样品在普通车床上以188.4 mm/s的周向线速度旋转, 将安装在滚压刀具头部、可以自由滚动的WC-Co硬质合金球(直径8 mm)压入样品表层一定深度 a_p, 硬质合金球同时以0.6 mm/s的速度沿样品轴线方向移动. 在硬质合金球的滚压下, 样品表面发生高应变速率变形, 导致晶粒显著细化. 为了制备出厚且分布均匀的组织细化层, 将SMRT过程重复6次, 每次 a_p 递增20 μm, 其他参数保持不变. 对处理前后样品直径的测量结果表明, SMRT不改变样品直径. 这主要是由于SMRT过程中样品表面仅在硬质合金球作用下形成压痕及局部材料堆积, 并随着球的滚压发生往复塑性流变, 没有发生材料的移除, 从而宏观尺寸保持不变.

利用带能谱(EDS)的NOVA NanoSEM 430扫描电子显微镜(SEM)和JEM 2010透射电子显微镜(TEM)观察SMRT样品的横截面形貌和微观组织. 制备SEM样品时, 先在处理面上电镀一层厚约500 μm的纯Ni保护层, 随后将样品截面磨平并机械抛光, 最后利用10% (体积分数)的高氯酸酒精电解液进行电解抛光. TEM样品的制备方法参见文献[18], 先使用电火花切割SMRT截面样品, 然后电镀Ni层、切片、研磨和凹坑, 最后离子减薄.

利用LXRD型X射线残余应力检测系统, 使用经典的 $\sin^2\psi$ 残余应力测量法测量SMRT样品的轴

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00637v1

线和周线方向上的残余应力. 测量时选用Cr-K_α标识X射线和马氏体/铁素体(211) Bragg衍射峰, ω角为±25.00°, ±17.48°, ±11.80°和0°. 采用逐次电解剥层的方法测量SMRT样品不同深度的应力分布.

采用LEXT激光共聚焦显微镜测量了SMRT处理前后样品的表面粗糙度. 利用PARSTAT 2273型电化学测量仪对SMRT样品和原始样品在3.5%NaCl水溶液(质量分数)中进行动电位扫描测量. 腐蚀溶液采用分析纯试剂和去离子水配制. 样品经超声清洗、丙酮除油及冲洗后, 非工作面用2∶1混合的松香和石蜡封装. 测量在室温下进行, 采用三电极体系: 工作电极为待测样品, 参比电极体系为饱和甘汞电极(SCE)和盐桥, 辅助电极采用Pt片. 样品在测试溶液中浸泡达稳定电位后开始扫描, 扫描速率为0.33 mV/s. 每组取3个不同样品进行测试, 结果取其平均值.

2 实验结果与讨论

2.1 原始样品的显微组织

原始样品为组织均匀的板条状回火马氏体, 马氏体板条平均宽度约为250 nm, 长度可以达到数十微米[6]. 此外样品中残存有约16% (面积比)的高温δ铁素体, 如图1所示(黑色孤岛状相). 样品的屈服强度和均匀延伸率分别为660 MPa和8%.

2.2 SMRT样品表层微观结构与残余应力

图2为经过SMRT处理的Z5CND16-4不锈钢的横截面组织. 可见, SMRT样品表面形成了一定厚度的塑性变形层(或组织细化层), 且变形程度随距离处理表面深度的减小而增大. 结合显微硬度随深度的变化情况[6], 可知组织细化层厚度约为150 μm. 在距表面50~150 μm的范围内, 组织发生明显细化, 但在SEM下仍然可观察到一定含量的δ铁素体; 在距表面50 μm的深度范围内, 组织已经难以用SEM辨别出来, 马氏体和δ铁素体的组织均匀性显著提高.

图3为SMRT样品表层不同深度处的TEM像. 根据最表层组织的TEM像及选区电子衍射(SAED)谱(图3a和b)可见, 样品表面形成了大小均匀、取向随机的等轴状纳米晶, 从TEM形貌中难以区分马氏体和铁素体组织. 在距离处理表面约20 μm处(图3c), 微观组织为板条状马氏体/铁素体晶粒, 其短轴尺寸约100 nm, 长轴尺寸约800 nm, 明显小于原始马氏体板条的尺寸. 随着距离表面深度的进一步增大, 板条尺寸逐渐增大, 在距离表面深度为150 μm处, 板条尺寸接近原始马氏体板条尺寸, 但内部充满了变形位错(图3d). 根据最表层处的大量暗场像统计出晶粒尺寸约为25 nm, 如图4所示.

与SMAT过程中铁素体/马氏体耐热钢的晶粒细化机制相似[19], 马氏体不锈钢在SMRT过程中的晶粒细化也由位错运动主导. 在深度较大的变形区, 马氏体板条内部形成大量位错墙和位错缠绕结构; 随距离表面深度减小, 相互交割的高密度位错墙和位错缠绕结构经过位错的积聚、重组、湮灭形成亚晶界, 将原来的马氏体板条分割成小的板条; 随着应变和应变速率的进一步增大, 亚晶界逐渐演变为取向更大的亚晶界乃至大角晶界, 亚晶粒/

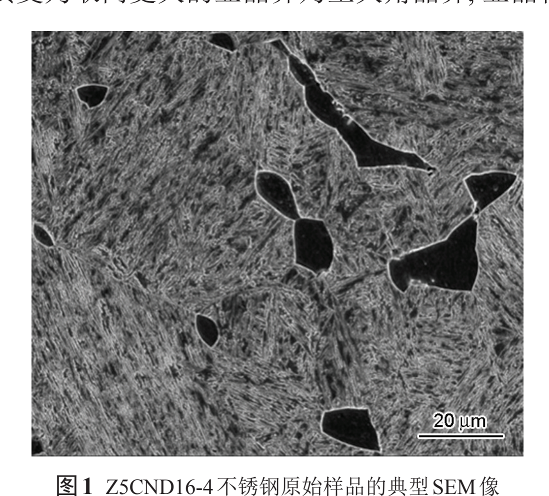


图1 Z5CND16-4不锈钢原始样品的典型SEM像

Fig.1 SEM image of the as-received Z5CND16-4 stainless steel sample

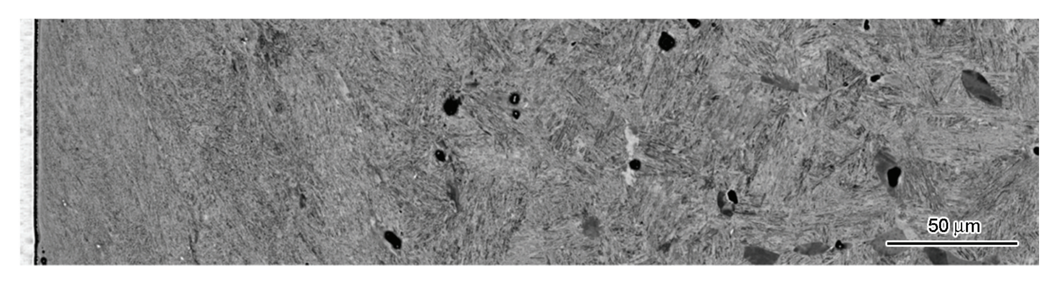


图2 经过表面机械滚压处理(SMRT)的Z5CND16-4不锈钢的横截面SEM像

Fig.2 Cross-sectional SEM image of the Z5CND16-4 stainless steel sample after surface mechanical rolling treatment (SMRT)

ChinaXiv合作期刊

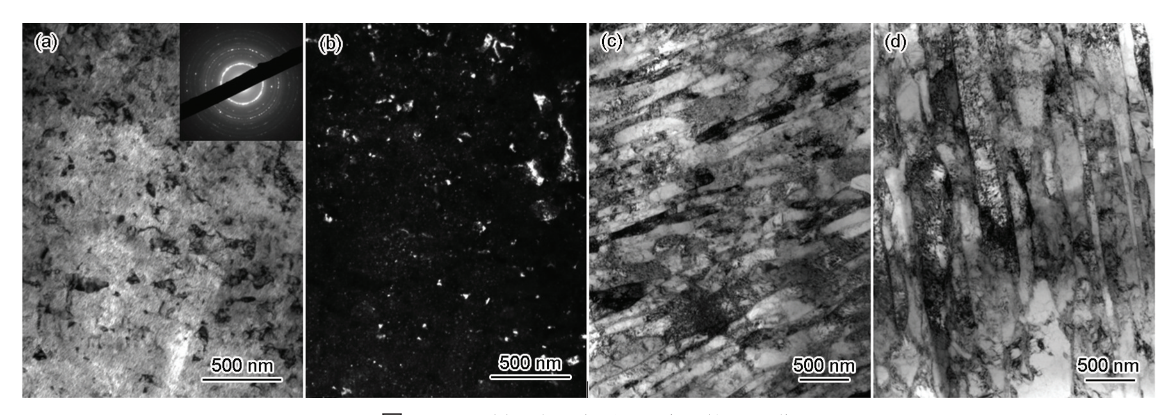


图 3 SMRT样品表层中不同深度处的TEM像

Fig.3 TEM images of the SMRT surface layer at different depths

(a) bright-field image of topmost surface layer (Inset shows the corresponding selected area electron diffraction pattern)

(b) dark-field image of topmost surface layer

(c) about 20 μm in depth

(d) about 150 μm in depth

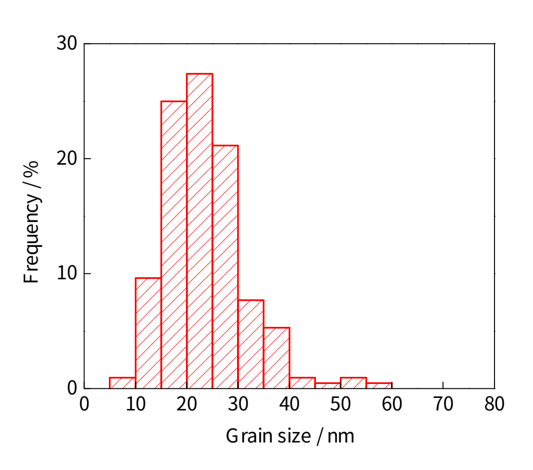


图 4 SMRT样品最表层晶粒尺寸统计结果

Fig.4 Statistical distribution of grain size of the topmost surface layer

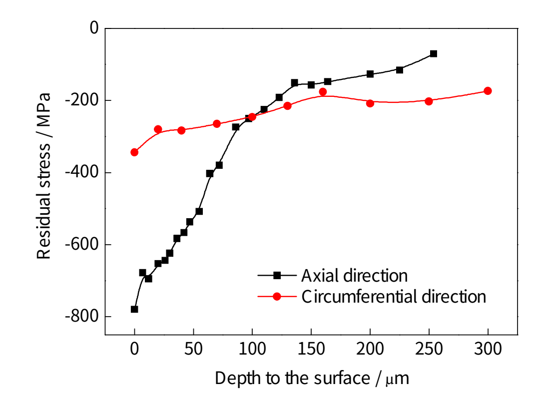


图 5 SMRT样品表层中残余应力随深度变化情况

Fig.5 Distributions of residual stresses along depth in the SMRT surface layer

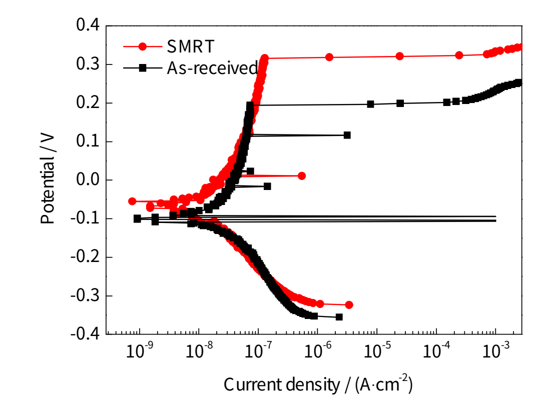


图 6 SMRT样品和原始样品在3.5%NaCl水溶液中的动电位扫描极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of the SMRT and the as-received samples in 3.5%NaCl aqueous solution

晶粒尺寸不断减小. 最终, 在大应变和高应变速率作用下, 样品表层中形成均匀、等轴的纳米尺寸晶粒.

图5为SMRT样品在表层不同深度处的残余应力分布情况. 可以看出, 样品表层中在轴向和周向均产生了较大的残余压应力, 最大值均出现在最表层, 轴向约为–780 MPa, 周向约为–350 MPa. 残余压应力随距离表面深度的增大逐渐降低, 在距离表面深度150 μm左右处趋于稳定.

此外, SMRT处理后, 样品的表面粗糙度R_a由原始精磨表面的约0.50 μm降低为约0.18 μm. 与之相比, 喷丸或SMAT等表面处理方式均会增加样品的表面粗糙度(处理后样品R_a普遍为1~8 μm)[20,21]. 可见, SMRT显著提高了样品的表面光洁度.

2.3 电化学腐蚀行为

图6为SMRT样品和原始样品在3.5%NaCl水溶液中的动电位极化曲线. 可以看出, 两者均存在明显的钝化区. 在钝化初期SMRT样品的腐蚀电流

chinaXiv:202303.00637v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00637v1

密度比原始样品有所降低, 且前者的钝化区间范围大于后者. 与原始样品相比, SMRT样品在3.5%NaCl水溶液中的自腐蚀电位和点蚀击破电位均明显提高, 分别由原始样品中的(−0.099±0.010)和(0.179±0.024) V提高为(−0.016±0.030)和(0.313±0.013) V, 说明GNS表层显著提高了马氏体不锈钢的耐点蚀能力.

图7为发生点蚀后原始样品和SMRT样品表面点蚀坑的SEM像. 原始样品的A区点蚀坑底部可观察到明显的孤岛状多面体, EDS结果显示其化学成分与δ铁素体相同, 而B区点蚀坑底部的化学成分与马氏体基体相当. 由此可以推断, 原始样品的点蚀是从马氏体基体开始, δ铁素体相对完整地保留下来. 与之相比, SMRT样品的点蚀坑呈闭口状, 内部没有观察到孤岛状δ铁素体.

2.4 点蚀机制分析

已有研究[8]表明, 对于在腐蚀性介质中易发生活性溶解的金属材料, 例如在含SO_4^{2-}的酸性介质中, 当低碳钢晶粒尺寸细化到纳米量级后, 由于表面活性点增多, 可能进一步加速活性溶解而降低耐蚀性. 与之不同, 马氏体不锈钢在NaCl水溶液中发生明显的钝化和点蚀(图6和7). 对于该类腐蚀行为, 当晶粒尺寸细化到纳米量级后, 其钝化和抗局部腐蚀能力往往得到显著提高[12,22,23]. 与普通粗晶材料的局部腐蚀相似, 纳米结构金属材料的局部腐蚀也是先发生离子吸附, 再在表面形成钝化膜, 最后钝化膜局部破裂引发基体金属腐蚀. 通过SMRT在马氏体不锈钢上生成的GNS表层中大量存在的晶界将有利于Cr等钝化元素在钝化膜中的快速富集, 以形成更为致密的钝化膜. 同时, 纳米化还有可能降低亚稳态点蚀向稳态点蚀转变的速度, 抑制稳态点蚀生长, 进一步提高材料的抗点蚀能力[23].

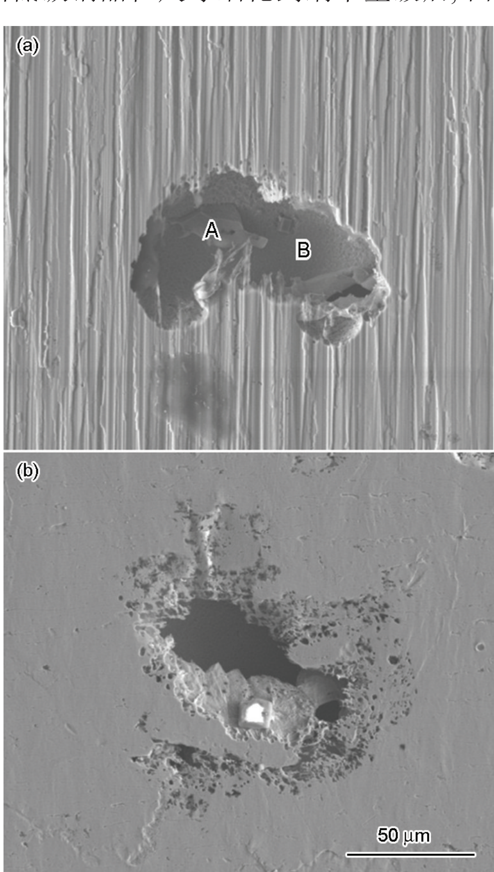


图7 原始样品和SMRT样品表面点蚀坑的SEM像

Fig.7 SEM images of pits after corrosion on the as-received sample (a) and the SMRT sample (b) (δ ferrite and martensite are pointed by A and B, respectively)

另一方面, 钢铁材料中δ铁素体的存在将很大程度上影响其腐蚀性能[24,25]. 由于δ铁素体为富Cr相, 在基体和δ相的界面会存在一个贫Cr区域, 点蚀将在该区域形核, 从而造成点蚀电位降低. 本工作的原始样品中存在大量的δ铁素体, 造成点蚀优先在δ铁素体与马氏体基体的界面处发生. 而经SMRT处理后, 样品表层中δ铁素体与马氏体均匀混合, 没有明显的相界面作为点蚀形核点, 从而使点蚀电位及抗点蚀性能提高.

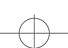
此外, SMRT样品表层中高的残余压应力(高达约780 MPa)也将有利于提高其耐点蚀能力. 残余压应力的存在可以改变钢铁内部夹杂物界面的状态, 使微小裂纹或点蚀坑闭合, 从而提高材料的耐点蚀能力[11,26,27].

最后, SMRT样品表面良好的表面光洁度也有利于提高其耐点蚀能力. 一方面, 粗糙的表面容易释放电子, 进而提高腐蚀速率[28]; 另一方面, 光滑表面有利于钝化膜的形成[11]. 因此, 一般来说样品表面越光洁其耐腐蚀能力越高. 经过SMRT处理后, 样品表面粗糙度由原始样品精磨表面的约0.5 μm降低为约0.18 μm, 有利于提高其耐腐蚀能力.

3 结论

(1) 经过SMRT之后, Z5CND16-4马氏体不锈钢上形成厚度约150 μm的组织细化层, 最表层晶粒尺寸约为25 nm, 晶粒尺寸随距离表面深度的增大而增大; 此外, SMRT在表层引入大的残余压应力, 最表面约为−780 MPa.

(2) SMRT显著提高了马氏体不锈钢在3.5%NaCl水溶液中的耐腐蚀能力, 自腐蚀电位和点蚀击破电位分别是由原始样品的约−0.099和0.179 V提高为约−0.016和0.313 V.



ChinaXiv合作期刊

(3) GNS表层中晶粒尺寸纳米化、δ铁素体与马氏体组织均匀性提高、残余压应力的产生、以及表面光洁度的提高是SMRT样品耐腐蚀能力提高的可能原因.

参考文献

[1] Lu K, Lu J. *J Mater Sci Technol*, 1999; 15: 193

[2] Lu K, Lu J. *Mater Sci Eng*, 2004; A375: 38

[3] Fang T H, Li W L, Tao N R, Lu K. *Science*, 2011; 331: 1587

[4] Wang Z B, Tao N R, Li S, Wang W, Liu G, Lu J, Lu K. *Mater Sci Eng*, 2003; A352: 144

[5] Villegas J C, Shaw L L. *Acta Mater*, 2009; 57: 5782

[6] Huang H W, Wang Z B, Yong X P, Lu K. *Mater Sci Technol*, 2013; 29: 1200

[7] Pacquentin W, Caron N, Oltra R. *Appl Surf Sci*, 2014; 288: 34

[8] Li Y, Wang F, Liu G. *Corrosion*, 2004; 60: 891

[9] Hao Y W, Deng B, Zhong C, Jiang Y M, Li J. *J Iron Steel Res Int*, 2009; 16: 68

[10] Balusamy T, Sankara Narayanan T S N, Ravichandran K, Park I S, Lee M H. *Corros Sci*, 2013; 74: 332

[11] Chen T, John H, Xu J, Lu Q, Hawk J, Liu X. *Corros Sci*, 2013; 77: 230

[12] Wang T, Yu J, Dong B. *Surf Coat Technol*, 2006; 200: 4777

[13] Huang R, Han Y. *Mater Sci Eng*, 2013; C33: 2353

[14] Jelliti S, Richard C, Retraint D, Roland T, Chemkhi M, Demangel C. *Surf Coat Technol*, 2013; 224: 82

[15] Raja K S, Namjoshi S A, Misra M. *Mater Lett*, 2005; 59: 570

[16] Wang X Y, Li D Y. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 3939

[17] Huang H W, Wang Z B, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2015; 87: 150

[18] Zhou L, Liu G, Ma X L, Lu K. *Acta Mater*, 2008; 56: 78

[19] Wang L M, Wang Z B, Lu K. *Acta Mater*, 2011; 59: 3710

[20] Arifvianto B, Suyitno, Mahardika M. *Appl Surf Sci*, 2012; 258: 4538

[21] Bagherifard S, Guagliano M. *Eng Fract Mech*, 2012; 81: 56

[22] Meng G Z, Li Y, Wang F H. *Electrochim Acta*, 2006; 51: 4277

[23] Liu L, Li Y, Wang F H. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 212
(刘 莉, 李 瑛, 王福会. 金属学报, 2014; 50: 212)

[24] Moon J, Ha H Y, Lee T H, Lee C. *Mater Chem Phys*, 2013; 142: 556

[25] Hara T, Asahi H. *ISIJ Int*, 2000; 40: 1134

[26] Peyre P, Scherpereel X, Berthe L, Carboni C, Fabbro R, Béranger G, Lemaitre C. *Mater Sci Eng*, 2000; A280: 294

[27] Sun Y, Bailey R. *Surf Coat Technol*, 2014; 253: 284

[28] Li W, Li D Y. *Acta Mater*, 2006; 54: 445

(责任编辑:肖素红)

chinaXiv:202303.00637v1

